

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 9 月 4 日 (04.09.2003)

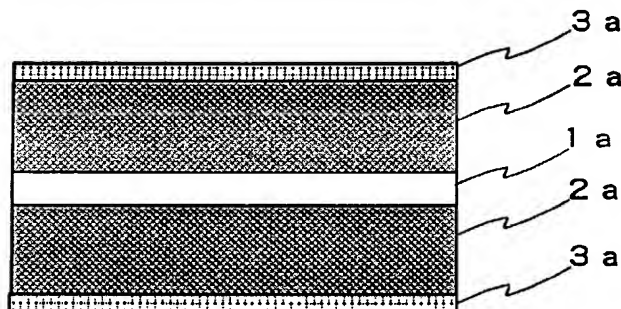
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/073535 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 4/02, 4/04, 4/38
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/02060
- (22) 国際出願日: 2003 年 2 月 25 日 (25.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-50536 2002 年 2 月 26 日 (26.02.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宇津木 功二 (UTSUGI, Koji) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 山本 博規 (YAMAMOTO, Hironori) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 入山 次郎 (IRIYAMA, Jiro) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 森 満博 (MORI, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 丸山 隆夫 (MARUYAMA, Takao); 〒170-0013 東京都豊島区東池袋2-38-23 SAMビル3階 丸山特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR SECONDARY CELL, SECONDARY CELL, AND METHOD FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE FOR SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 二次電池用負極、二次電池および二次電池用負極の製造方法



(57) Abstract: A multilayer negative electrode having a first carbon layer enabling a high charging/discharging efficiency by a simple method, enabling a good cycle characteristic to be maintained, and realizing a high cell capacity in the voltage range of when the cell is actually used. A first layer (2a) the major component of which is carbon and a second layer (3a) the major component of which is a filmy material having a lithium ion conductivity are formed over a copper foil (1a). The second layer (3a) is formed by dispersing at least one kind of metal particles, alloy particles, and metal oxide particles in a solution in which a binder is dissolved and applying and drying the coating solution.

(57) 要約: 炭素層を第一の層とした多層型負極において簡便な方法で高い充放電効率および良好なサイクル特性を維持しつつ、実際に電池が使用される電圧範囲において高い電池容量を実現させること。銅箔1a上に、炭素を主成分とする第一の層2a、および、リチウムイオン導電性を持つ膜状材料を主成分とする第二の層3aを積層する。第二の層3aを、金属粒子、合金粒子、金属酸化物粒子の内、少なくとも一以上を、バインダーを溶媒に溶かした溶液中に分散し、その塗液を塗布、乾燥することによって形成する。



WO 03/073535 A1

## 1

## 明細書

二次電池用負極、二次電池および二次電池用負極の製造方法技術分野

本発明は、二次電池用負極、二次電池および二次電池用負極の製造方法に関する。

従来技術

携帯電話やノートパソコン等のモバイル端末の普及により、その電力源となる二次電池の役割が重要視されている。これらの端末用の二次電池には小型・軽量でかつ高容量であり、充放電を繰り返しても、劣化しにくい性能が求められる。

この二次電池の例として、リチウムイオン二次電池があり、その負極には、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な黒鉛やハードカーボン等の炭素材料が高エネルギー密度、充放電サイクル特性が良好、更に安全性が高いという観点から実用化されている。しかし、携帯電話などの大容量高速通信、カラー動画の高速通信等の要求を満たすには現状のリチウムイオン二次電池の容量では不十分であり、負極の更なる高エネルギー密度化が必要である。

リチウムイオン二次電池の炭素材料をベースとして用いた負極の高容量化を目指して様々な試みがなされている。例えば特開平 9-259868 号公報には、Li イオンの吸蔵、放出助剤として、粒径の小さいアルミニウム、鉛、銀を炭素材料に添加することにより高容量化を図る技術が開示されている。また、再公表特許 WO 96/33519 号には、Sn 等を含む金属酸化物を負極材料として用いることが開示されている。このようなカーボン負極材料に金属や金属酸化物を添加・混合することによって、高容量かつサイクル特性の良好な負極が得られるとされている。特開平 9-259868 号公報に開示されている粒径の小さいアルミニウム等を炭素材料に添加する技術は、炭素材料中に金属粒子を均一に分散することが難しい。負極中に金属が局在化する結果、充放電サイクルを繰り返したとき電界の局所的集中が生じ、負極の充放電状態が不均一になり、負極の変形、

## 2

負極活物質の集電体からの剥離等が発生する問題があった。このため高水準のサイクル特性を維持することは困難であった。再公表特許WO 96/33519号に開示されている $\text{SnB}_x\text{PyO}_z$  ( $x$ は0.4~0.6、 $y$ は0.6~0.4) 金属酸化物アモルファス材料は初回充放電における不可逆容量が大きく電池のエネルギー密度を充分高くすることが難しい課題を有していた。

またこれらの従来技術の負極では、高い動作電圧が得られないという共通の課題を有していた。その理由は、金属と炭素系材料を混合した場合、放電曲線において炭素より高い電圧に金属特有のプラトーを形成するため、負極として炭素のみを使用した場合と比較し動作電圧が低くなるからである。リチウムイオン二次電池は用途に応じて下限電圧が定められている。したがって負極の動作電圧が低くなるとリチウムイオン二次電池の使用可能領域が狭くなり、使用できる容量増加を図ることが難しくなる。

これらの問題を解決するために、Si系合金などからなる活物質層を炭素層の表面に真空成膜により形成する負極が提案されている（特開平7-296798号公報、特開平7-326342号公報、特開2001-283833号公報）。

#### 発明が解決しようとする課題

しかしながら、Si系合金などからなる活物質層を炭素層の表面に真空成膜して負極を形成する従来技術は、以下に述べる課題を有していた。

前述した炭素層表面に真空成膜によりSi系合金などの活物質層を設ける積層型負極において、第一層目の炭素層は、一般にグラファイトなどの活物質とバインダーなどを、有機溶剤に分散して形成された塗料を導電性基体に塗布した後、乾燥して形成したものである。

このような第一層目の層の炭素層の上に真空成膜により金属や半導体からなる第二層目の層を形成した負極を用いた電池を充放電させると、電池の初期の容量は大きいものの、充放電を繰り返すと第二層目の層の膨張収縮が第一の層に比べて大きいために第二層目の層の剥離や微粉化が生じ、サイクル効率が大きく低下する課題があった。

更に負極の炭素層表面にSi系合金などの融点が高い蒸発物質を真空蒸着で成

## 3

膜した場合、蒸発源からの輻射熱が非常に大きい。この輻射熱を負極の炭素層が大量に吸収すると、炭素層に含まれるバインダーなどがダメージを受け、電池の充放電サイクル特性に悪影響を及ぼす可能性がある。輻射熱の吸収を抑えるためには真空蒸着装置内に冷媒を流したり、負極基材（銅箔など）の走行速度を上げるなど様々な工夫が必要であり、装置の構成が複雑となる。負極基材（銅箔など）の走行速度を上げれば輻射熱の影響を低減できる反面、炭素層上への付着量が少なくなるため目的とする膜厚が得られにくくなる。真空蒸着、CVD、スパッタリング法などの真空成膜においては従来の塗布法よりも、成膜速度が遅いため、数ミクロンといった負極の膜厚を得るには長時間を要していた。

また、量産の際には、真空蒸着装置のチャンバー内に大量の活物質が付着することになるので頻繁にチャンバー内のクリーニングが必要であるなどプロセス上の課題もある。こうしたことから電池の特性上の歩留まりが悪くなることが考えられる。

以上のことから、リチウムイオン二次電池の安定したサイクル特性を得るためには、負極の第二層目の膨張収縮を極力抑えるような材料の選択と、その作製方法の選択がきわめて重要となる。

本発明は上記事情に鑑みなされたものであって、炭素層上に金属や半導体の薄膜層を形成する積層型負極の従来技術の有する課題に鑑み、簡単な製造方法で高い充放電効率および良好なサイクル特性を維持しつつ、高い電池容量を得ることを目的とする。

#### 発明の開示

本発明によれば、集電体と、炭素を主成分とする第一の層と、リチウムイオン導電性を有する膜状材料を主成分とする第二の層とがこの順で積層してなる二次電池用負極であって、前記第二の層は、金属粒子、合金粒子及び金属酸化物粒子から選択される一または二以上の粒子が結着剤により結着されてなることを特徴とする二次電池用負極が提供される。

また本発明によれば、集電体と、炭素を主成分とする第一の層と、リチウムイオン導電性を有する膜状材料を主成分とする第二の層とがこの順で積層してなる

## 4

二次電池用負極の製造方法であって、集電体上に炭素を主成分とする第一の層を形成する工程と、金属粒子、合金粒子及び金属酸化物粒子から選択される一または二以上の粒子と結着剤とを含む塗液を、前記第一の層の表面に塗布した後、乾燥することにより第二の層を形成する工程と、を含むことを特徴とする二次電池用負極の製造方法が提供される。

さらに本発明によれば、二次電池用負極と、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる正極と、前記負極と前記正極の間に配置された電解液と、を少なくとも具備することを特徴とする二次電池が提供される。

本発明によれば、金属粒子、合金粒子及び金属酸化物粒子から選択される一または二以上の粒子が結着剤により結着された構成の負極としているため、第二の層が第一の層に強固に接着し、多層膜の機械的強度が向上する。

ここで、第二の層に含まれる金属粒子又は金属合金粒子又は金属酸化物粒子の平均粒径は、膜厚制御の精度の観点から第二の層の厚みの80%以下であることが望ましい。こうすることで、目的とする膜厚を好適に制御でき、第二の層の表面の凹凸の発生を抑制することができる。凹凸の発生は膜厚がたとえば5  $\mu$ m以下の場合に特に顕著となる。凹凸が大きすぎると、セパレータへのダメージが大きくなり、結果として正極と短絡を起こす可能性がある。また、後述する第二の層の上にリチウム等の第三の層を真空成膜する場合において、凹凸部が大きいと均一な膜厚を成膜することが困難となり、第三の層の凹凸が大きくなるという問題がある。リチウムのような活性の高い物質からなる層の凹凸が大きいとランダムな活性点が多く存在することになり、デンドライトが発生しやすくなり、この結果、充放電の繰り返しによる短絡が生じやすく安全性上の問題が生じる。

前記第二の層に金属粒子が含まれる場合には、理論活物質エネルギー密度が大きい、リチウムイオンを伝導し易い、バインダーに分散できるなどの観点からSi、Ge、Sn、InおよびPbからなる群から選択される一または二以上の元素を含むことが好ましい。

前記第二の層に含まれる合金粒子の成分として、Si、Ge、Sn、InおよびPbからなる群から選択される一または二以上の元素を含むことが好ましく、具体的にはLi:Si合金、Li:Ge合金、Li:Sn合金、Li:In合金、

## 5

Li : Pb 合金などリチウムとの合金が特に好ましい。

前記第二の層に金属酸化物粒子が含まれる場合には、理論活物質エネルギー密度が大きい、リチウムイオンを伝導し易い、バインダーに分散できるなどの観点から Si、Ge、Sn、In 及び Pb からなる酸化物からなる群から選択される一または二以上の材料からなることが好ましい。

上記金属粒子等は、炭素質等を含まない単体で用いられるほか、その表面に炭素質層を被覆したものや炭素質粒子の表面に金属層を被覆したものなどを適宜、用いることができる。

前記第二の層を構成する粒子は、主として金属粒子からなる構成、主として合金粒子からなる構成、主として金属酸化物粒子からなる構成のいずれとすることもできる。「主として」とは、たとえば、当該粒子が、第二の層に含まれる粒子全体の 80 質量%以上を構成することをいう。本発明において、第二の層を構成する粒子が主として金属粒子からなる構成とした場合、初期容量等の点でより好ましい。一方、第二の層を構成する粒子が主として金属酸化物粒子からなる構成とした場合、サイクル特性等の点でより好ましい。

本発明の二次電池用負極において、前記第二の層の上にリチウムイオン導電性を有する第三の層をさらに備えた構成とすることができる。こうすることで、初期容量の向上を図ることができる。

本発明の二次電池用負極において、前記第一の層は炭素質材料が結着剤により結着されてなり、前記第一の層に含まれる結着剤と前記第二の層に含まれる結着剤とが、いずれもフッ素含有樹脂である構成とすることができる。かかる構成を採用した場合、第一の層と第二の層の結着剤がいずれもフッ素含有樹脂となるため、リチウムの吸蔵・放出に伴う膨張収縮による応力を低減でき、負極の剥がれや微粉化を効果的に抑制できる。

本発明において、塗液の塗布方法は押し出しコーター、リバースローラー、ドクターブレードなどいずれの塗布方法を採用してもよく、塗膜を積層して形成する場合には、これらの塗布方法を適宜組み合わせて、例えば同時重層塗布方式、逐次重層塗布方式などの積層方式を採用できる。

本発明では、前記第二の層の上に第三の層を設けた多層構造の負極を用いるこ

## 6

とでより高容量で充放電のサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供できるようになる。本発明において、第三の層を構成する物質はリチウム、またはリチウムを含有する化合物であれば特に制限がないが、好ましくは金属リチウム、リチウム合金、窒化リチウム、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  ( $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $x$ は0以上1以下) 及びこれらの混合物である。このような材料は電気化学的に多くのリチウムを放出することができるため、負極の不可逆容量を補い電池の充放電効率を向上させることができる。また前記第三の層に含まれるリチウムの一部はリチウムイオン導電性を持つ膜状材料からなる第二の層にドーピングされ、それにより第二の層のリチウムイオン濃度を高め、キャリアー数が増加するため、リチウムイオン導電性がさらに向上する。それにより電池の抵抗を減少させることができ電池の実効容量はさらに向上する。またこのようなイオン導電性膜が負極上に均一に存在するため、正極—負極間の電界分布は均一になる。このため電界の局所的集中が起こらず、サイクルを経ても集電体から活物質が剥離する等の破損が発生せず安定した電池特性が得られる。

また本発明において、第三の層を構成する物質はアモルファス構造とすることが好ましい。アモルファス構造は、結晶と比較して、構造的に等方であるため化学的に安定で電解液と副反応を起こしにくい。このため、第三の層に含まれるリチウムが効率よく負極の不可逆容量の補填に利用される。

また本発明において、第三の層を構成する場合は、蒸着法、CVD法、スパッタリング法などの真空成膜法、塗布法などの湿式法いずれでもよい効果が得られる。これらの成膜法を用いた場合、負極全体に均一なアモルファス状の層を作製することができる。特に真空成膜法を採用した場合には溶媒を用いる必要がないため、副反応が起こりにくくより純度の高い層を作製することができ、第三の層に含まれるリチウムが効率よく負極の不可逆容量の補填に利用される。

前記炭素を主成分とする第一層と前記第二の層の間或いは前記第二の層と第三の層との間にバッファ層を設けてもよい。前記バッファ層は、層間の接着力を上げること、リチウムイオン導電性を調整すること、局所電界を防ぐことなどの役割があり、金属、金属酸化物、カーボン、半導体などを含んだ薄膜とすることができる。

### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の実施例 1 ～実施例 3 及び比較例 1 ～比較例 3 に係る二次電池負極の概略断面構造の一例である。

図 2 は、本発明の実施例 4 ～実施例 8 及び比較例 4 ～比較例 6 に係る二次電池負極の概略断面構造の一例である。

図 3 は、本発明の実施例 1 ～実施例 8 及び比較例 1 ～比較例 6 に係るパターン化されたグラファイト層が形成された銅箔の概略を示す一例である。

図 4 は、本発明の実施例 1 ～実施例 3 及び比較例 1 ～比較例 3 に係るパターン化されたグラファイト層の上に、パターン化された第二の層 3 a が形成された場合の銅箔の概略を示す一例である。

図 5 は、比較例 1 ～比較例 6 及び実施例 4 ～実施例 8 に係る二次電池負極の第二の層 3 a 及び第三の層 4 a を作製するための真空蒸着装置の概略構造の一例である。

図 6 は、本発明の実施例 4 ～実施例 8 及び比較例 4 ～比較例 6 に係るパターン化されたグラファイト層の上にパターン化された第二の層 3 a 及びパターン化された第三の層 4 a が形成された場合の銅箔の概略を示す一例である。

なお、符号 1 a は、銅箔を表す。符号 2 a は、第一の層を表す。符号 3 a は、第二の層を表す。符号 4 a は、第三の層を表す。符号 5 は、巻き出しローラーを表す。符号 6 は、巻き取りローラーを表す。符号 7 は、位置検出器を表す。符号 8 は、キャンローラーを表す。符号 9 は、可動式遮蔽マスクを表す。符号 1 0 は、蒸発源を表す。符号 1 1 は、真空排気装置を表す。符号 1 2 は、ガス導入バルブを表す。符号 2 0 は、銅箔を表す。

### 発明を実施するための最良の形態

図 1 は本実施形態に係る非水電解液二次電池の負極の断面図であり、負極層が第一の層 2 a と第二の層 3 a からなる場合の一例を示したものである。

集電体となる銅箔 1 a は、充放電の際、電流を電池の外部に取り出したり、外部から電池内に電流を取り込むための電極として作用する。この集電体は導電性



## 8

の金属箔であればよく、銅のほか、たとえば、アルミニウム、ステンレス、金、タングステン、モリブデン等を用いることができる。

第一の層 2 a である炭素負極は、充放電の際、Li を吸蔵あるいは放出する負極部材である。この炭素負極はLi を吸蔵可能な炭素であり、黒鉛、フラーレン、カーボンナノチューブ、DLC（ダイヤモンドライクカーボン）、アモルファスカーボン、ハードカーボンあるいはこの混合物を例示できる。

第二の層 3 a はリチウムイオン導電性を持つ負極部材であって、金属粒子、金属合金粒子または金属酸化物粒子の内の一以上と少なくともバインダーとを溶剤を加えて混合することによって分散させ、塗液を塗布乾燥することによって形成される。前記リチウムイオン導電性負極部材として、シリコン、スズ、ゲルマニウム、鉛、インジウム、酸化ホウ素、酸化リン、酸化アルミニウムおよびこれらの複合酸化物等が挙げられ、これらを単独または一種以上を組み合わせる用いることができる。またこれらにリチウム、ハロゲン化リチウム、リチウムカルコゲナイド等を添加しリチウムイオン導電性を高くしてもよい。第二の層には、電子伝導助材（導電付与材）を添加し導電性を付与させることもできる。前記電子伝導助材は特に限定されることはないが、アルミニウム粉末、ニッケル粉末、銅粉末などの金属粉末のほか、一般に電池に用いられるカーボン粉末などの電気伝導性の良い材料を粉末にしたものを用いることができる。第二の層のバインダーとしては、特に限定されることはないが、例えばポリビニルアルコール、エチレン・プロピレン・ジエン三共重合体、スチレン・ブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などが用いられる。

尚、図 1 に示すように集電体の両面に第一の炭素負極層及び第二の負極層を形成した構成に限らず、本発明では集電体の片面にのみ負極層を形成してもよい。

また、両面に負極層を形成する場合、それぞれの面の負極材料や構造は必ずしも同一でなくてもよい。

第二の層 3 a の上に第三の層 4 a を形成した場合の負極構造の一例を図 2 に示す。

第三の層 4 a はリチウム、またはリチウムを含有する化合物からなる負極部材

## 9

である。このような材料として、金属リチウム、リチウム合金、窒化リチウム、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  ( $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $x$ は0以上1以下) 及びこれらの混合物が挙げられ、これらを単独または一種以上を組み合わせ用いることができる。

尚、図2に示すように集電体の両面に第一の炭素負極層、第二の層3a及び第三の層4aを形成した構成に限らず、本発明では集電体の片面にのみ負極層を形成してもよい。また、両面に負極層を形成する場合、それぞれの面の負極材料や構造は必ずしも同一でなくてもよい。

本発明のリチウム二次電池において用いることのできる正極としては、 $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (ただしMは、少なくとも1つの遷移金属を表す。) である複合酸化物、例えば、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{C}_{1-y}\text{O}_2$ などを、カーボンブラック等の導電性物質、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 等の結着剤をN-メチル-2-ピロリドン (NMP) 等の溶剤と分散混練したものをアルミニウム箔等の基体上に塗布したものをを用いることができる。

また、本発明のリチウム二次電池において用いることのできるセパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムを用いることができる。

また、電解液としては、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ブチレンカーボネート (BC)、ビニレンカーボネート (VC) 等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジプロピルカーボネート (DPC) 等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の $\gamma$ -ラクトン類、1, 2-エトキシエタン (DEE)、エトキシメトキシエタン (EME) 等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-

## 10

ジメチルー２－イミダゾリジノン、３－メチルー２－オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、１；３－プロパンサルトン、アニソール、Ｎ－メチルピロリドン、などの非プロトン性有機溶媒を一種又は二種以上を混合して使用し、これらの有機溶媒に溶解するリチウム塩を溶解させる。リチウム塩としては、例えば $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、イミド類などがあげられる。また、電解液に代えてポリマー電解質を用いてもよい。

電池の形状としては、特に制限はないが例えば、円筒型、角型、コイン型などがあげられる。また、電池の外装も特に制限はないが、例えば金属缶、金属ラミネートタイプなどがあげられる。

## (実施例１)

実施例１により、本発明についてさらに詳細に説明する。本実施例に係る電池の構成は図１に示したものと同様であり、集電体となる銅箔１ａ上に、第一の層２ａおよび第二の層３ａが積層した構成を有している。第一の層２ａの炭素負極として黒鉛を主成分に用いた。第二の層は、主に $\text{Si}$ 粉末をバインダーに分散させたものであり、塗布法によって形成した。以下、この電池の製造方法について説明する。

まず図３に示すようにフレキシブル支持体である負極集電体には長さ約２０００ｍ、厚み１０μｍの銅箔２０を用い、この上にグラファイトからなる第一の層２ａを約５０μｍの厚さで堆積させた。このグラファイトからなる第一の層２ａは、黒鉛粉末に結着材としてＮ－メチルー２－ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデンと導電付与材を混合しペースト状にしたものを銅箔の両面にドクターブレードによる塗布法により成膜した。グラファイト塗布部のパターンを図３に示す。銅箔の表面側には左端部７ｍ、右端部６．４２ｍの未塗布部がある。グラファイト塗布部は左端部７ｍの位置から幅０．１６ｍ、長手方向０．４３ｍピッチ（塗布部：０．４１ｍ、スペース：０．０２ｍ）で形成されており、４６２０個

## 11

のグラファイト塗布部が存在する。一方、裏面側には左端部 7 m、右端部 6. 4 8 mの未塗布部がある。グラファイト塗布部は左端部 7 mの位置から 0. 4 3 mピッチ（塗布部：0. 3 5 m、スペース：0. 0 8 m）で形成されており、4 6 2 0個のグラファイト塗布部が存在する。

この炭素からなる第一層の上に主にシリコンからなる第二の層 3 a をドクターブレードによる塗布法により約 3  $\mu$  m 形成する。平均粒径が 1  $\mu$  m の S i 粉末と導電付与材を N-メチルピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデンに混合分散し、塗液を作製した後、この塗液を前記グラファイト層からなる第一の層 2 a の上に同様の方法で塗布し 1 3 0 °C で乾燥した。

次に、この負極層が形成された銅箔から一個当たり幅 0. 0 4 m、長手方向 0. 4 3 m（表面塗布部 0. 4 1 m、表面未塗布部 0. 0 2 m、裏面塗布部 0. 3 5 m、裏面未塗布部 0. 0 8 m）になるように負極を切り出し、4 6 2 0 × 4 本の負極を作ることができた。全てのグラファイト層（第一の層 2 a）の上に S i を含んだ第二の層を均一（同一膜厚）に作製できた。未塗布部は端子取り出し部分として用いた。こうして、本実施例 1 で用いる積層型負極（図 1、図 4）を作製した。

これらの負極を、コバルト酸リチウム、導電付与剤、ポリフッ化ビニリデン等を N-メチル-2-ピロリドンと分散混練したものをアルミニウム箔上に塗布した正極と組み合わせラミネート（アルミニウム）外装の捲回セル（電池）を作製した。

尚、セパレータにはポリプロピレン不織布を用いた。電解液には 1 モル/L の濃度 L i P F<sub>6</sub> を溶解させたエチレンカーボネイト（E C）とジエチルカーボネイト（D E C）を主に含んだ混合溶媒（混合容積比：E C / D E C = 3 0 / 7 0）を用いた。

実施例 1 の負極を用いた電池について、充放電サイクル試験を行った。充放電試験の電圧範囲は 3 ~ 4. 3 V とした。実施例の結果を表 1 に示す（比較例を表 2 に示す）。比較例 1 の初回充放電効率がそれぞれ 8 2. 6 % であるのに対して、実施例 1 では 9 0. 1 % であり、この結果から実施例 1 の初回充放電効率は真空蒸着で第二の層（S i）を形成した比較例 1 よりも高いことがわかる。

1 サイクルの放電容量を100%としたとき、それに対する500サイクルの放電容量の比率（放電容量比： $C500/C1$ ）は、500サイクル後も初回の容量の80%以上を保持しており、比較例1（51.5%）より遙かに良好である。実施例1が比較例1よりも良好な充放電効率とサイクル特性を有する理由は、実施例1においては、第一の層2aに存在するバインダー（PVDF）が熱のダメージを受けず、集電体との接着力の低下、バインダー自体の分解などを抑えられたためと考えられる。また、第二の層3aに含まれるバインダーの接着力の作用により第二の層3aが第一の層2aに強固に接着し剥がれにくくなる、膨張収縮による剥がれや微粉化を抑制できるようになったためと考えられる。

第二の層3aの正味の成膜時間（両面塗布に要する時間）は、銅箔2000m分で約2.7時間であり、比較例1の成膜時間（両面蒸着に要する時間：67時間）よりも遙かに少なく、銅箔2000mに成膜した場合の本実施例1においては負極（第二の層3a）の製造時間が約1/25で済んだ。

本実施例1における評価結果から、本発明に係る負極を備える二次電池は、大量生産における負極の作製時間の大幅な短縮を実現でき、初回充放電効率が高く、且つサイクル特性も安定していることが証明された。

(表1)

	実施例1	実施例2	実施例3
初回充電容量	0.956Ah	1.052Ah	0.915Ah
初回放電容量	0.861Ah	0.972Ah	0.815Ah
初回充放電効率	90.1%	92.4%	89.1%
放電容量比 ( $C500/C1$ )	80.1%	84.3%	80.0%

(実施例2)

第二の層3aに含まれる活物質がLi：Si合金であること以外は、実施例1と同様に負極を作製し、電池特性を評価した。結果を表1に示す。比較例2の初回充放電効率がそれぞれ84.4%であるのに対して、実施例2では92.4%であり、この結果から実施例2の初回充放電効率は真空蒸着で第二の層3a（L

i : Si 合金) を形成した比較例 2 よりも高いことがわかる。

1 サイクルの放電容量を 100% としたとき、それに対する 500 サイクルの放電容量の比率 (放電容量比 :  $C_{500}/C_1$ ) は、500 サイクル後も初回の容量の 80% 以上を保持しており、比較例 2 (57.1%) より遙かに良好である。実施例 2 が比較例 2 よりも良好な充放電効率とサイクル特性を有する理由は、実施例 2 においては、第一の層 2a に存在するバインダー (PVDF) が熱のダメージを受けず、集電体との接着力の低下、バインダー自体の分解などを抑えられたためと考えられる。また、第一の層 2a および第二の層 3a に含まれるバインダーの接着力が効いて前記第二の層 3a が第一の層 2a に強固に接着し剥がれにくくなる、膨張収縮による剥がれや微粉化を抑制できるようになったためと考えられる。

第二の層 3a の正味の成膜時間 (両面塗布に要する時間) は、銅箔 2000m 分で約 2.7 時間であり、比較例 2 の成膜時間 (両面蒸着に要する時間 : 67 時間) よりも遙かに少なく、銅箔 2000m に成膜した場合の本実施例 2 においては負極 (第二の層 3a) の製造時間が約 1/25 で済んだ。

本実施例 2 における評価結果から、本発明に係る負極を備える二次電池は、大量生産における負極の作製時間の大幅な短縮を実現でき、初回充放電効率が高く、かつサイクル特性も安定していることが証明された。

#### (実施例 3)

第二の層 3a に含まれる活物質が  $SiO_x$  であること以外は、実施例 1 と同様に負極を作製し、電池特性を評価した。結果を表 1 に示す。

比較例 3 の初回充放電効率がそれぞれ 74.3% であるのに対して、実施例 3 では 89.1% であり、この結果から実施例 3 の初回充放電効率は真空蒸着で第二の層 3a ( $SiO_x$ ) を形成した比較例 3 よりも高いことがわかる。

1 サイクルの放電容量を 100% としたとき、それに対する 500 サイクルの放電容量の比率 (放電容量比 :  $C_{500}/C_1$ ) は、500 サイクル後も初回の容量の 80% を保持しており、比較例 3 (220 サイクル後故障) より遙かに良好である。実施例 3 が比較例 3 よりも良好な充放電効率とサイクル特性を有する理由は、実施例 3 においては、第一の層 2a に存在するバインダー (PVDF)

が熱のダメージを受けず、集電体との接着力の低下、バインダー自体の分解などを抑えられたためと考えられる。また、第一の層 2 a および第二の層 3 a に含まれるバインダーの接着力が効いて前記第二の層 3 a が第一の層 2 a に強固に接着し剥がれにくくなる、膨張収縮による剥がれや微粉化を抑制できるようになったためと考えられる。

第二の層 3 a の正味の成膜時間（両面塗布に要する時間）は、銅箔 2000 m 分で約 2.7 時間であり、比較例 3 の成膜時間（両面蒸着に要する時間：6.7 時間）よりも遙かに少なく、銅箔 2000 m に成膜した場合の本実施例 2 においては負極（第二の層 3 a）の製造時間が約 1/2.5 で済んだ。

本実施例 3 における評価結果から、本発明に係る負極を備える二次電池は、大量生産における負極の作製時間の大幅な短縮を実現でき、初回充放電効率が高く、かつサイクル特性も安定していることが証明された。

#### （比較例 1）

比較例 1 として、実施例 1 と同様炭素の負極が形成された銅箔の集電体（図 3）の上に真空蒸着により Si 層（第二の層 3 a）を成膜した積層型負極を作製した。

比較例 1 に用いた真空成膜装置の概略内部構成を図 5 に示す。基本的には銅箔 1 a の走行機構と前記銅箔 1 a と端子取り出しのための未蒸着部分を形成するために設けられた可動式遮蔽マスク 9 の移動機構からなる。可動式遮蔽マスク 9 は銅箔 1 a の表面用が幅 2 cm、裏面用が幅 8 cm である。銅箔 1 a の巻き出しから巻き取りまでは、銅箔 1 a を巻き出すための巻き出しローラー 5、巻き出しローラー 5 から送られてくる銅箔 1 a と可動式遮蔽マスク 9 との密着及び同期させながら行う成膜の精度を上げるためのキャンローラー 8、キャンローラー 8 から送られてくる銅箔 1 a を巻き取るための巻き取りローラー 6 から構成されている。

また、真空中での未塗布部分を正確に検出し、可動式遮蔽マスク 9 によるパターンニングを正確に行うことができるように、巻き出しローラー 5 とキャンローラー 8 との間に位置検出器 7 を設けてある。蒸発源 10 とキャンローラー 8 の最下部との距離は 25 cm とした。可動式遮蔽マスク 9 と銅箔 1 a との隙間は 1 mm 以下となるようにした。可動式遮蔽マスク 9 は成膜の際には銅箔 1 a と同期して未塗布部分を遮蔽するように動く（図中右から左）。最初の一ピッチ分の成膜が

終了すると、蒸発物質の遮蔽にならないように戻り（図中、左から右側）、二番目の電極ピッチの未塗布部分を遮蔽するように設置される。これを繰り返すことで、すべてのグラファイト層の上に真空成膜によるパターンニングが可能となる。

まず、前記銅箔1 aの表面側のパターンニングされたグラファイト層の上に、真空蒸着法によりSi層（厚さ $3\mu\text{m}$ ）をパターンニング成膜する。銅箔1 aの初期設置状態として、図5に示す巻き出しローラー5に先に作製した銅箔1 aの巻心を取り付けた。銅箔1 aをキャンローラー8に沿って移動させ、巻き取りローラー6に銅箔1 aの先端を取り付けた。全部又は一部のローラーを駆動させて銅箔1 aに適度なテンションを与え、銅箔1 aの弛みや撓みを生じさせることなく蒸発源10上のキャンローラー8に密着させた。真空排気装置11を作動させ、真空チャンバー内を $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ の真空度まで排気した後、成膜を行った。

全てのローラーを駆動させることで、任意の速度で銅箔1 aと可動式遮蔽マスク9とを同期させながら走行させ、蒸発源10から連続的にSiを蒸発させ、銅箔1 aの表面側のグラファイト層の上にSi層の形成を行った。銅箔1 aの走行速度は $1\text{m}/\text{min}$ であり、走行成膜速度は $3\mu\text{m} \cdot \text{m}/\text{min}$ である。成膜後、ガス導入バルブ12を用いてArガスをチャンバー内に導入しチャンバーを開け、巻き取りローラー6に巻き取られた銅箔1 aを取り出した。

次に、前記銅箔1 aの裏面側のパターンニングされたグラファイト層の上に、真空蒸着法によりSiからなる活物質をパターンニング成膜した。銅箔1 aの初期設置状態として、図5に示す巻き出しローラー5に先に作製した銅箔1 aの巻心を取り付けた。銅箔1 aをキャンローラー8に沿って移動させ、巻き取りローラー6に銅箔1 aの先端を取り付けた。全部又は一部のローラーを駆動させて銅箔1 aに適度なテンションを与え、銅箔1 aの弛みや撓みを生じさせることなく蒸発源10上のキャンローラー8に密着させた。真空排気装置11を作動させ、真空チャンバー内を $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ の真空度まで排気した後、成膜を行った。全てのローラーを駆動させることで、任意の速度で銅箔1 aと可動式遮蔽マスク9とを同期させながら走行させ、蒸発源から連続的にSiを蒸発させ、銅箔1 aの表面側のグラファイト層の上にSi層の形成を行った。成膜後、ガス導入バルブ12を用いてArガスをチャンバー内に導入しチャンバーを開け、巻き取りローラー



## 16

6に巻き取られた銅箔1aを取り出した。

このように真空蒸着法を用いて作製した負極を用いて、実施例1と同様の構成の電池を作製した(図1、図4)。結果を表2に示す。比較例1が実施例1よりも特性が劣ることが確認された。この理由は、第一の層2aに存在するバインダー(PVDF)がSiの真空蒸着の際に輻射熱のダメージを受け、集電体との接着力の低下、バインダー自体の分解などを招くためと考えられる。また、蒸着したSi層自体の微粉化や剥がれも原因と考えられる。

(表2)

	比較例1	比較例2	比較例3
初回充電容量	0.847Ah	0.956Ah	0.811Ah
初回放電容量	0.700Ah	0.807Ah	0.603Ah
初回充放電効率	82.6%	84.4%	74.3%
放電容量比 (C500/C1)	51.5%	57.1%	220サイクル後故障

## (比較例2)

第二の層3aに含まれる活物質がSi:L合金であることを除き、比較例1と同様に電池を作製し、電池特性を評価した。結果を表2に示す。比較例2が実施例2よりも特性が劣る理由は、第一の層2aに存在するバインダー(PVDF)がL:Si合金の真空蒸着の際に輻射熱のダメージを受け、集電体との接着力の低下、バインダー自体の分解などを招くためと考えられる。また、蒸着したL:Si合金層自体の微粉化や剥がれも原因と考えられる。

## (比較例3)

第二の層3aに含まれる活物質がSiO<sub>x</sub>であることを除き、比較例1と同様に電池を作製し、電池特性を評価した。結果を表2に示す。比較例3が実施例3よりも特性が劣る理由は、第一の層2aに存在するバインダー(PVDF)がSiO<sub>x</sub>の真空蒸着の際に輻射熱のダメージを受け、集電体との接着力の低下、バインダー自体の分解などを招くためと考えられる。また、蒸着したSiO<sub>x</sub>層自体の微粉化や剥がれも原因と考えられる。

## (実施例4)

本実施例においては、実施例1で示した負極の構成において、更に第二の層3aの上に第三の層4aであるLi層を形成した三層構造の負極(図2、図6)の例を示したものである。集電体、第一の層2a及び第二の層3aの構成材料・作製方法は実施例1と同様である。

第二の層3aまで形成した負極の付いた銅箔を比較例1に示した真空蒸着装置内に設定し、金属Liを蒸発源にセットして $12\mu\text{m}\cdot\text{m}/\text{min}$ の走行蒸着速度で銅箔の負極層の上に第三の層4aであるLi層を $2\mu\text{m}$ 形成した(図6)。

なお、「 $\mu\text{m}\cdot\text{m}/\text{min}$ 」とは、1分間に銅箔を1メートル走行させる間に形成される膜厚をいう。たとえば、「 $12\mu\text{m}\cdot\text{m}/\text{min}$ 」の走行蒸着速度では、1分間に銅箔を1メートル走行させる間に $12\mu\text{m}$ 膜厚の膜が形成される。

結果を表3に示す。比較例4の初回充放電効率がそれぞれ83.3%であるのに対して、実施例4では93.9%であり、この結果から実施例4の初回充放電効率は真空蒸着で第二の層3a(Si)を形成した比較例4よりも高いことがわかる。また、リチウム層からなる第三の層4aを設けたことで、実施例1の二層型負極よりも更に充放電効率が高くなった。

1サイクルの放電容量を100%としたとき、それに対する500サイクルの放電容量の比率(放電容量比: $C_{500}/C_1$ )は、500サイクル後も初回の容量の80%以上を保持しており、比較例4(55.8%)より遙かに良好である。実施例4が比較例4よりも良好な充放電効率とサイクル特性を有する理由は、実施例4においては、第一の層2aに存在するバインダー(PVDF)が熱のダメージを受けず、集電体との接着力の低下、バインダー自体の分解などを抑えられたためと考えられる。また、第一の層2aおよび第二の層3aに含まれるバインダーの接着力が効いて前記第二の層3aが第一の層2aに強固に接着し剥がれにくくなる、膨張収縮による剥がれや微粉化を抑制できるようになったためと考えられる。

第二の層3aの正味の成膜時間(両面塗布に要する時間)は、銅箔2000mm分で約2.7時間であり、比較例4の第二層の成膜時間(両面蒸着に要する時間:67時間)よりも遙かに少なくなった。

本実施例 4 における評価結果から、本発明に係る負極を備える二次電池は、大量生産における負極の作製時間の大幅な短縮を実現でき、初回充放電効率が高く、かつサイクル特性も安定していることが証明された。

(表 3)

	実施例 4	実施例 5	実施例 6
初回充電容量	1.108 Ah	1.185 Ah	1.055 Ah
初回放電容量	1.040 Ah	1.120 Ah	0.973 Ah

(実施例 5)

本実施例は、実施例 2 で示した負極の構成において、更に第二の層 3 a の上に第三の層 4 a である Li 層を形成した三層構造の負極の例 (図 2、図 6) を示したものである。集電体、第一の層 2 a 及び第二の層 3 a の構成材料・作製方法は実施例 2 と同様である。

第二の層 3 a までを形成した負極の付いた銅箔を、比較例 1 に示した真空蒸着装置内に設定し、金属 Li を蒸発源にセットして  $12 \mu\text{m} \cdot \text{m}/\text{min}$  の走行蒸着速度で銅箔の負極層の上に第三の層 4 a である Li 層を  $2 \mu\text{m}$  形成した (図 6)。

結果を表 3 に示す。比較例 5 の初回充放電効率がそれぞれ 85.8% であるのに対して、実施例 4 では 94.5% であり、この結果から実施例 5 の初回充放電効率は真空蒸着で第二の層 3 a (Li : Si) を形成した比較例 5 よりも高いことがわかる。また、リチウム層からなる第三の層 4 a を設けたことで、実施例 2 の二層型負極よりも更に充放電効率が高くなった。

1 サイクルの放電容量を 100% としたとき、それに対する 500 サイクルの放電容量の比率 (放電容量比:  $C_{500}/C_1$ ) は、500 サイクル後も初回の容量の 80% 以上を保持しており、比較例 5 (59.4%) より遙かに良好である。実施例 5 が比較例 5 よりも良好な充放電効率とサイクル特性を有する理由は、実施例 5 においては、第一の層 2 a に存在するバインダー (PVDF) が熱のダメージを受けず、集電体との接着力の低下、バインダー自体の分解などを抑えられたためと考えられる。また、第一の層 2 a および第二の層 3 a に含まれるバインダーの接着力が効いて前記第二の層 3 a が第一の層 2 a に強固に接着し剥がれ

にくくなり、膨張収縮による剥がれや微粉化を抑制できるようになったためと考えられる。

第二の層 3 a の正味の成膜時間（両面塗布に要する時間）は、銅箔 2 0 0 0 m 分で約 2. 7 時間であり、比較例 5 の第二層の成膜時間（両面蒸着に要する時間：6 7 時間）よりも遙かに少なくなった。

本実施例 5 における評価結果から、本発明に係る負極を備える二次電池は、大量生産における負極の作製時間の大幅な短縮を実現でき、初回充放電効率が高く、かつサイクル特性も安定していることが証明された。

#### （実施例 6）

本実施例においては、実施例 3 で示した負極の構成において、更に第二の層 3 a の上に第三の層 4 a である L i 層を形成した三層構造の負極の例（図 2，図 6）を示したものである。集電体、第一の層 2 a 及び第二の層 3 a の構成材料・作製方法は実施例 3 と同様である。

第二の層 3 a までを形成した負極の付いた銅箔を比較例 1 に示した真空蒸着装置内に設定し、金属 L i を蒸発源にセットして  $12 \mu\text{m} \cdot \text{m}/\text{min}$  の走行蒸着速度で銅箔の負極層の上に第三の層 4 a である L i 層を  $2 \mu\text{m}$  形成した（図 6）。

結果を表 3 に示す。比較例 6 の初回充放電効率がそれぞれ 6 6. 2 % であるのに対して、実施例 6 では 9 2. 3 % であり、この結果から実施例 6 の初回充放電効率は真空蒸着で第二の層 3 a ( $\text{SiO}_x$ ) を形成した比較例 6 よりも高いことがわかる。また、リチウム層からなる第三の層 4 a を設けたことで、実施例 3 の二層型負極よりも更に充放電効率が高くなった。

1 サイクルの放電容量を 1 0 0 % としたとき、それに対する 5 0 0 サイクルの放電容量の比率（放電容量比： $C_{500}/C_1$ ）は、5 0 0 サイクル後も初回の容量の 8 0 % 以上を保持しており、比較例 6（2 3 0 サイクル後故障）より遙かに良好である。実施例 6 が比較例 6 よりも良好な充放電効率とサイクル特性を有する理由は、実施例 6 においては、第一の層 2 a に存在するバインダー（P V D F）が熱のダメージを受けず、集電体との接着力の低下、バインダー自体の分解などを抑えられたためと考えられる。また、第一の層 2 a および第二の層 3 a に含まれるバインダーの接着力が効いて前記第二の層 3 a が第一の層 2 a に強固に

## 20

接着し剥がれにくくなる、膨張収縮による剥がれや微粉化を抑制できるようになったためと考えられる。

更に、第二の層 3 a の正味の成膜時間（両面塗布に要する時間）は、銅箔 2000m分で約 2.7 時間であり、比較例 6 の第二層の成膜時間（両面蒸着に要する時間：6.7 時間）よりも遙かに少なくなった。

本実施例における評価結果から、本発明に係る負極を備える二次電池は、大量生産における負極の作製時間の大幅な短縮を実現でき、初回充放電効率が高く、かつサイクル特性も安定していることが証明された。

## (比較例 4)

本比較例 4 においては、比較例 1 で示した負極の構成において、更に第二の層 3 a の上に第三の層 4 a である Li 層を形成した三層構造の負極の例（図 2、図 6）を示したものである。集電体、第一の層 2 a 及び第二の層 3 a の構成材料・作製方法は比較例 1 と同様である。

第二の層 3 a までを形成した負極の付いた銅箔を比較例 1 に示した真空蒸着装置内に設定し、金属 Li を蒸発源にセットして  $12 \mu\text{m} \cdot \text{m}/\text{min}$  の走行蒸着速度で銅箔の負極層の上に第三の層 4 a である Li 層を  $2 \mu\text{m}$  形成した（図 6）。

結果を表 4 示す。比較例 4 が実施例 4 よりも特性が劣る理由は、第一の層 2 a に存在するバインダー（PVDF）が第二の層 3 a（Si）の真空蒸着の際に輻射熱のダメージを受け、集電体との接着力の低下、バインダー自体の分解などを招くためと考えられる。また、蒸着した Si 層自体の微粉化や剥がれも原因と考えられる。

(表 4)

	比較例 4	比較例 5	比較例 6
初回充電容量	0.889 Ah	0.986 Ah	0.855 Ah
初回放電容量	0.741 Ah	0.845 Ah	0.566 Ah
初回充放電効率	83.3%	85.8%	66.2%
放電容量比 (C500/C1)	55.8%	59.4%	230 サイクル後故障

## (比較例 5)

本比較例においては、比較例 2 で示した負極の構成において、更に第二の層 3 a の上に第三の層 4 a である Li 層を形成した三層構造の負極の例 (図 2、図 6) を示したものである。集電体、第一の層 2 a 及び第二の層 3 a の構成材料・作製方法は比較例 2 と同様である。

第二の層 3 a まで形成した負極の付いた銅箔を比較例 1 に示した真空蒸着装置内に設定し、金属 Li を蒸発源にセットして  $12 \mu\text{m} \cdot \text{m}/\text{min}$  の走行蒸着速度で銅箔の負極層の上に第三の層 4 a である Li 層を  $2 \mu\text{m}$  形成した (図 6)。

結果を表 4 に示す。比較例 5 が実施例 5 よりも特性が劣る理由は、第一の層 2 a に存在するバインダー (PVDF) が第二の層 3 a (Li : Si) の真空蒸着の際に輻射熱のダメージを受け、集電体との接着力の低下、バインダー自体の分解などを招くためと考えられる。また、蒸着した Li : Si 層自体の微粉化や剥がれも原因と考えられる。

## (比較例 6)

本比較例においては、比較例 3 で示した負極の構成において、更に第二の層 3 a の上に第三の層 4 a である Li 層を形成した三層構造の負極の例 (図 2、図 6) を示したものである。

集電体、第一の層 2 a 及び第二の層 3 a の構成材料・作製方法は比較例 3 と同様である。

第二の層 3 a までを形成した負極の付いた銅箔を比較例 1 に示した真空蒸着装置内に設定し、金属 Li を蒸発源にセットして  $12 \mu\text{m} \cdot \text{m}/\text{min}$  の走行蒸着速度で銅箔の負極層の上に第三の層 4 a である Li 層を  $2 \mu\text{m}$  形成した (図 6)。

結果を表 4 に示す。比較例 6 が実施例 6 よりも特性が劣る理由は、第一の層 2 a に存在するバインダー (PVDF) が第二の層 3 a ( $\text{SiO}_x$ ) の真空蒸着の際に輻射熱のダメージを受け、集電体との接着力の低下、バインダー自体の分解などを招くためと考えられる。また、蒸着した  $\text{SiO}_x$  層自体の微粉化や剥がれも原因と考えられる。

## (実施例 7)

本実施例においては、実施例 4 で示した負極の構成において、第二の層 3 a (厚

さ： $3\mu\text{m}$ ）に含まれるS i 粒子の平均粒径を変え、更に第三の層4 aであるL i 層（ $2\mu\text{m}$ ）を形成した三層構造の負極（図2、図6）の例を示したものである。集電体、第一の層2 a 及び第二の層3 a の作製方法は実施例1と同様である。

第二の層3 a まで形成した負極の付いた銅箔を比較例1に示した真空蒸着装置内に設定し、金属L i を蒸発源にセットして $12\mu\text{m}\cdot\text{m}/\text{min}$ の走行蒸着速度で銅箔の負極層の上に第三の層4 a であるL i 層を $2\mu\text{m}$ 形成した（図6）。

結果を表4に示す。第二の層3 a に含まれるS i の平均粒径が $2.4\mu\text{m}$ 以下（第二の層3 a の厚みの80%以下）の場合、初回充放電効率が90%以上と高く、充放電を500サイクル繰り返しても放電容量比（ $C_{500}/C_1$ ）は、初回の容量の80%以上を保持している。一方、第二の層3 a に含まれるS i の平均粒径が $2.5\mu\text{m}$ 以上（第二の層3 a の厚みの80%を越える）の場合、初回充放電効率が80%以下となり、充放電を500サイクル繰り返すことができず途中で短絡、故障した。本実施例7において、S i の平均粒径が $2.5\mu\text{m}$ 以上（第二の層3 a の厚みの80%を越える）の場合、短絡が発生した理由は、第二の層3 a の表面の凹凸が大きくなり、結果的に正極と短絡を起こしたためと考えられる。

本実施例7における評価結果から、本発明に係る二次電池用負極において、第二の層3 a に含まれる活物質（金属）粒子の平均粒径は、第二の層3 a の厚みの80%以下であることが好ましいことが証明された。

(表 5)

平均粒径	0.8 $\mu$ m	1.2 $\mu$ m	2.0 $\mu$ m	2.2 $\mu$ m	2.4 $\mu$ m	2.5 $\mu$ m	2.6 $\mu$ m	2.8 $\mu$ m
初回充電容量	1.108Ah	1.102Ah	1.088Ah	1.082Ah	1.074Ah	1.025Ah	0.997Ah	0.928Ah
初回放電容量	1.040Ah	1.037Ah	1.020Ah	1.014Ah	1.010Ah	0.820Ah	0.776Ah	0.685Ah
初回充電電効率	93.9%	93.6%	92.5%	91.5%	90.9%	80.0%	77.8Ah	73.8%
放電容量比 (C500/C1)	82.3%	82.5%	81.4%	81.1%	80.5%	180 サイクル 後短絡	120 サイクル 後短絡	65 サイクル 後短絡



## (実施例8)

本実施例においては、実施例6で示した負極の構成において、第二の層3a（厚さ： $3\mu\text{m}$ ）に含まれる $\text{SiO}_x$ 粒子の平均粒径を変え、更に第三の層4aであるLi層（ $2\mu\text{m}$ ）を形成した三層構造の負極（図2、図6）の例を示したものである。集電体、第一の層2a及び第二の層3aの作製方法は実施例7と同様である。

第二の層3aまで形成した負極の付いた銅箔を比較例1に示した真空蒸着装置内に設定し、金属Liを蒸発源にセットして $12\mu\text{m}\cdot\text{m}/\text{min}$ の走行蒸着速度で銅箔の負極層の上に第三の層4aであるLi層を $2\mu\text{m}$ 形成した（図6）。

結果を表5に示す。第二の層3aに含まれる $\text{SiO}_x$ の平均粒径が $2.4\mu\text{m}$ 以下（第二の層3aの厚みの80%以下）の場合、初回充放電効率が80%以上と高く、充放電を500サイクル繰り返しても放電容量比（ $C_{500}/C_1$ ）は、初回の容量の88%以上を保持している。一方、第二の層3aに含まれる $\text{SiO}_x$ の平均粒径が $2.5\mu\text{m}$ 以上（第二の層3aの厚みの80%を越える）の場合、初回充放電効率が80%を下回り、充放電を500サイクル繰り返すことができず途中で短絡、故障した。本実施例8において、 $\text{SiO}_x$ の平均粒径が $2.5\mu\text{m}$ 以上（第二の層3aの厚みの80%を越える）の場合、短絡が発生した理由は、第二の層3aの表面の凹凸が大きくなり、結果的に正極と短絡を起こしたためと考えられる。

本実施例8における評価結果から、本発明に係る二次電池用負極において、第二の層3aに含まれる活物質（金属酸化物）粒子の平均粒径は、第二の層3aの厚みの80%以下であることが好ましいことが証明された。

(表 6)

平均粒径	0.8 $\mu$ m	1.2 $\mu$ m	2.0 $\mu$ m	2.2 $\mu$ m	2.4 $\mu$ m	2.5 $\mu$ m	2.6 $\mu$ m	2.8 $\mu$ m
初回充電容量	0.947Ah	0.924Ah	0.909Ah	0.900Ah	0.898Ah	0.865Ah	0.827Ah	0.818Ah
初回放電容量	0.862Ah	0.828Ah	0.804Ah	0.795Ah	0.793Ah	0.682Ah	0.645Ah	0.628Ah
初回充放電効率	91.0%	89.6%	88.4%	88.3%	88.3%	78.9%	78.0Ah	76.8Ah
放電容量比 (C500/C1)	83.5%	82.4%	81.1%	81.1%	80.5%	280 サイクル 後短絡	240 サイクル 後短絡	200 サイクル 後短絡

産業上の利用可能性

以上説明したように本発明に係る負極は、金属粒子、合金粒子及び金属酸化物粒子から選択される一または二以上の粒子が結着剤により結着された構成の負極としているため、第二の層が第一の層に強固に接着し、多層膜の機械的強度が向上する。このため、簡単な製造方法で高い充放電効率および良好なサイクル特性を維持しつつ、高い電池容量を得ることができる。

また本発明に係る負極の製造方法は、金属粒子、合金粒子、金属酸化物粒子の内少なくとも一以上を、バインダーを溶かした溶液中に分散し、その塗液を塗布乾燥することによって第二の層が形成されるため、真空成膜で作製した従来の多層構造の負極よりも、バインダーなどの熱ダメージが少なく、サイクル特性に優れた高容量二次電池が実現できる。

本発明において、第二の層に含まれる金属粒子、又は合金粒子、又は金属酸化物粒子の平均粒径が第二の層の厚みの80%以下になるようにすれば、膜厚制御が容易で短絡が生じない二次電池を作製することが可能となる。更に、塗布法を採用して負極の第二の層を形成することにより、従来の真空成膜法を用いた場合よりも成膜速度が格段に大きく負極の製造時間が大幅に短縮できる。

## 請求の範囲

1. 集電体と、炭素を主成分とする第一の層と、リチウムイオン導電性を有する膜状材料を主成分とする第二の層とがこの順で積層してなる二次電池用負極であって、前記第二の層は、金属粒子、合金粒子及び金属酸化物粒子から選択される一または二以上の粒子が結着剤により結着されてなることを特徴とする二次電池用負極。

2. 請求項1記載の二次電池用負極において、前記第二の層に含まれる粒子の平均粒子径が、前記第二の層の厚みの80%以下であることを特徴とする二次電池用負極。

3. 請求項1または2に記載の二次電池用負極において、前記金属粒子が、Si、Ge、Sn、In及びPbからなる群から選択される一または二以上の元素を含むことを特徴とする二次電池用負極。

4. 請求項1乃至3いずれかに記載の二次電池用負極において、前記合金粒子が、Si、Ge、Sn、In及びPbからなる群から選択される一または二以上の元素を含むことを特徴とする二次電池用負極。

5. 請求項1乃至4いずれかに記載の二次電池用負極において、前記金属酸化物粒子が、Si、Ge、Sn、InおよびPbからなる群から選択される一または二以上の元素を含むことを特徴とする二次電池用負極。

6. 請求項1乃至5いずれかに記載の二次電池用負極において、前記第二の層を構成する粒子は、主として金属粒子であることを特徴とする二次電池用負極。

7. 請求項1乃至5いずれかに記載の二次電池用負極において、

前記第二の層を構成する粒子は、主として合金粒子であることを特徴とする二次電池用負極。

8. 請求項1乃至5いずれかに記載の二次電池用負極において、前記第二の層を構成する粒子は、主として金属酸化物粒子であることを特徴とする二次電池用負極。

9. 請求項1乃至8いずれかに記載の二次電池用負極において、前記第二の層の上にリチウムイオン導電性を有する第三の層をさらに備えたことを特徴とする二次電池用負極。

10. 請求項1乃至9いずれかに記載の二次電池用負極において、前記第一の層は炭素質材料が結着剤により結着されてなり、前記第一の層に含まれる結着剤と前記第二の層に含まれる結着剤とが、いずれもフッ素含有樹脂であることを特徴とする二次電池用負極。

11. 請求項1乃至10いずれかに記載の二次電池用負極と、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる正極と、前記負極と前記正極の間に配置された電解液と、を少なくとも具備することを特徴とする二次電池。

12. 集電体と、炭素を主成分とする第一の層と、リチウムイオン導電性を有する膜状材料を主成分とする第二の層とがこの順で積層してなる二次電池用負極の製造方法であって、

集電体上に炭素を主成分とする第一の層を形成する工程と、

金属粒子、合金粒子及び金属酸化物粒子から選択される一または二以上の粒子と結着剤とを含む塗液を、前記第一の層の表面に塗布した後、乾燥することにより第二の層を形成する工程と、  
を含むことを特徴とする二次電池用負極の製造方法。

## 29

13. 請求項12記載の二次電池用負極の製造方法において、前記第二の層に含まれる粒子の平均粒子径を、前記第二の層の厚みの80%以下とすることを特徴とする二次電池用負極の製造方法。

14. 請求項12または13に記載の二次電池用負極の製造方法において、前記金属粒子が、Si、Ge、Sn、In及びPbからなる群から選択される一または二以上の元素を含むことを特徴とする二次電池用負極の製造方法。

15. 請求項12乃至14いずれかに記載の二次電池用負極の製造方法において、前記合金粒子が、Si、Ge、Sn、In及びPbからなる群から選択される一または二以上の元素を含むことを特徴とする二次電池用負極の製造方法。

16. 請求項12乃至15いずれかに記載の二次電池用負極の製造方法において、前記金属酸化物粒子が、Si、Ge、Sn、InおよびPbからなる群から選択される一または二以上の元素を含むことを特徴とする二次電池用負極の製造方法。

17. 請求項12乃至16いずれかに記載の二次電池用負極の製造方法において、前記第二の層を構成する粒子は、主として金属粒子であることを特徴とする二次電池用負極の製造方法。

18. 請求項12乃至16いずれかに記載の二次電池用負極の製造方法において、前記第二の層を構成する粒子は、主として合金粒子であることを特徴とする二次電池用負極の製造方法。

19. 請求項12乃至16いずれかに記載の二次電池用負極の製造方法において、前記第二の層を構成する粒子は、主として金属酸化物粒子であることを特徴とする二次電池用負極の製造方法。

## 30

20. 請求項12乃至19いずれかに記載の二次電池用負極の製造方法において、前記第二の層の上に、リチウムイオン導電性を有する第三の層を形成する工程をさらに含むことを特徴とする二次電池用負極の製造方法。

21. 請求項20に記載の二次電池用負極の製造方法において、炭素質材料と結着剤とを含む塗液を前記集電体の表面に塗布した後、乾燥することにより前記第一の層を形成し、

前記第一の層に含まれる結着剤および前記第二の層に含まれる結着剤として、いずれもフッ素含有樹脂を用いることを特徴とする二次電池用負極の製造方法。

図 1

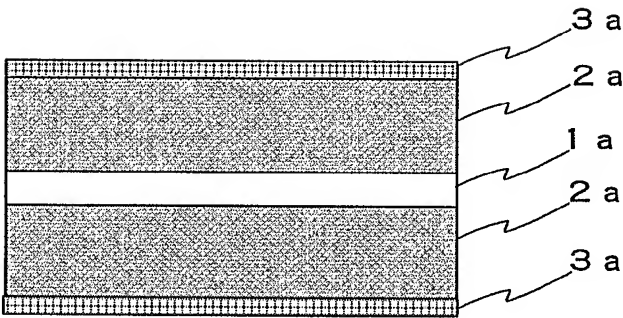




図 2

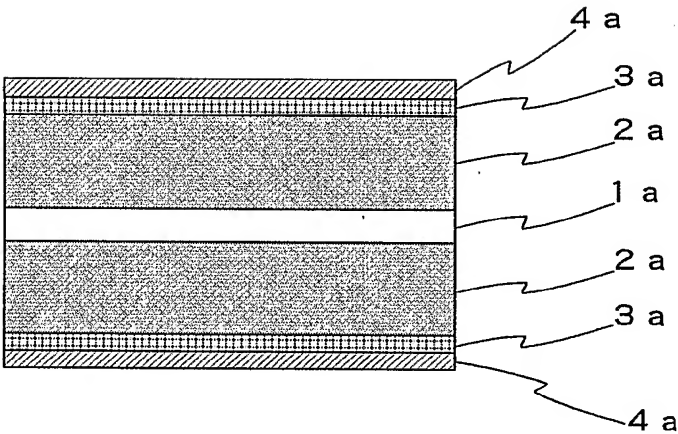


図 3  
2a/1a

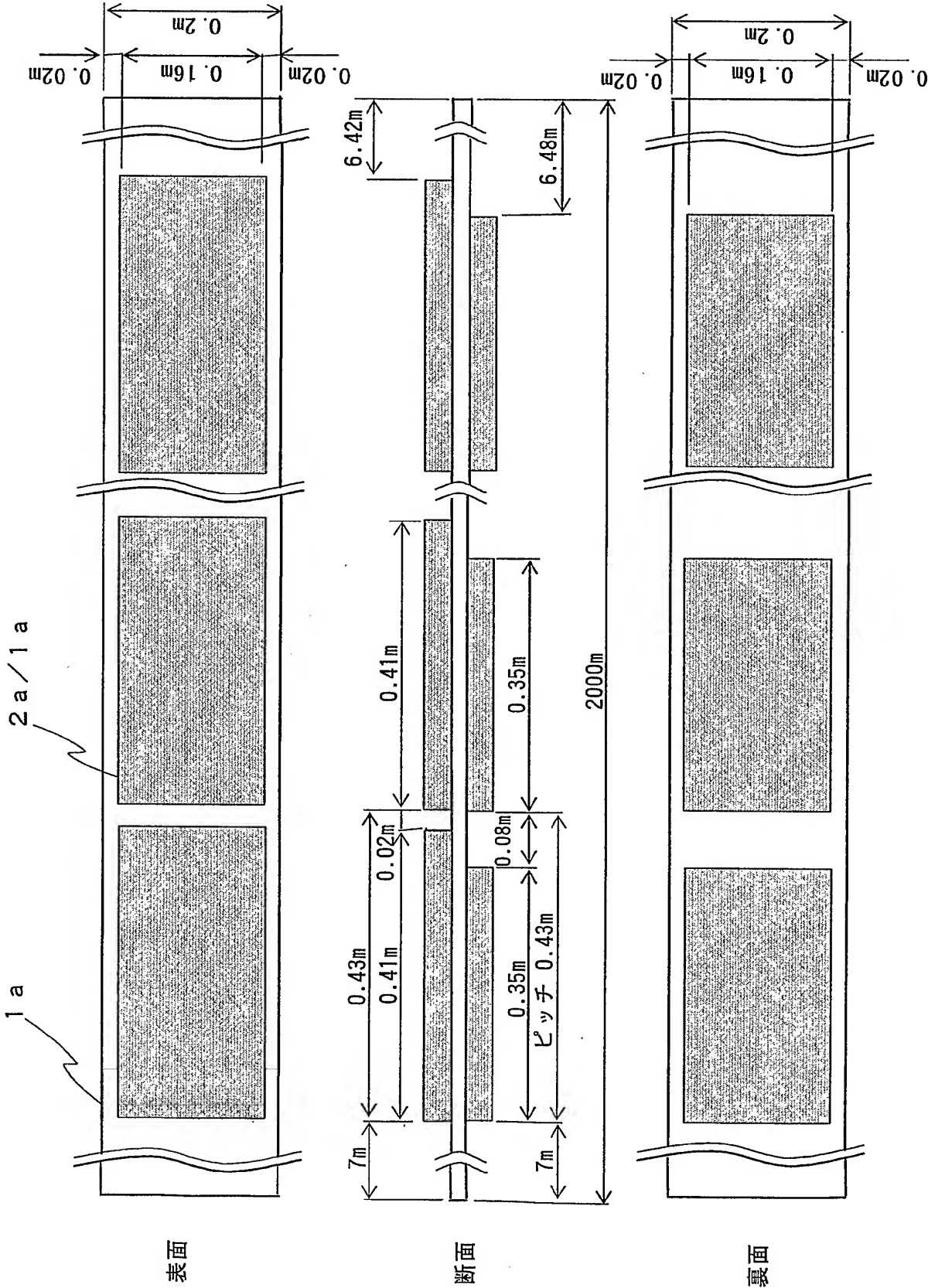


図 4

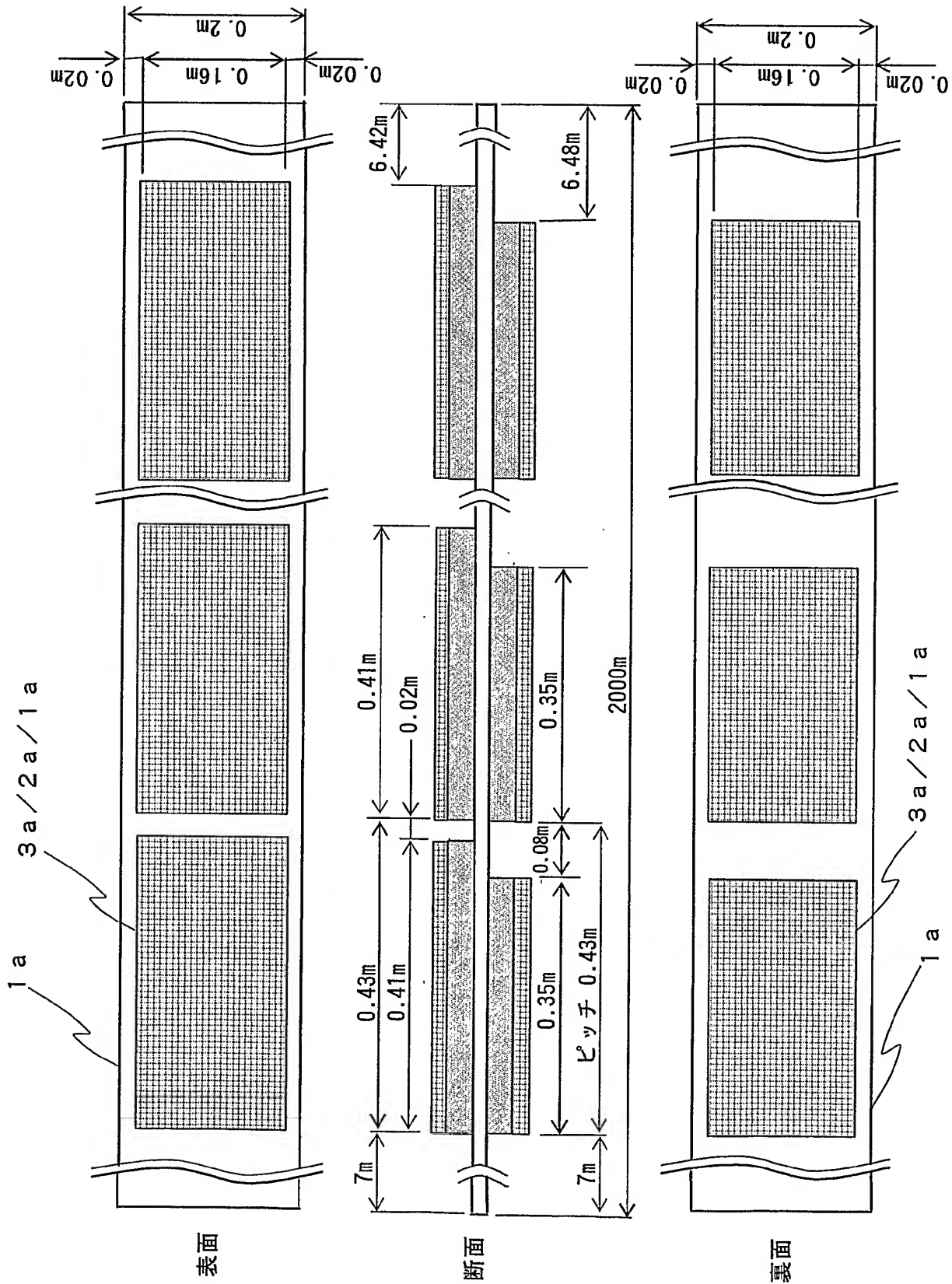
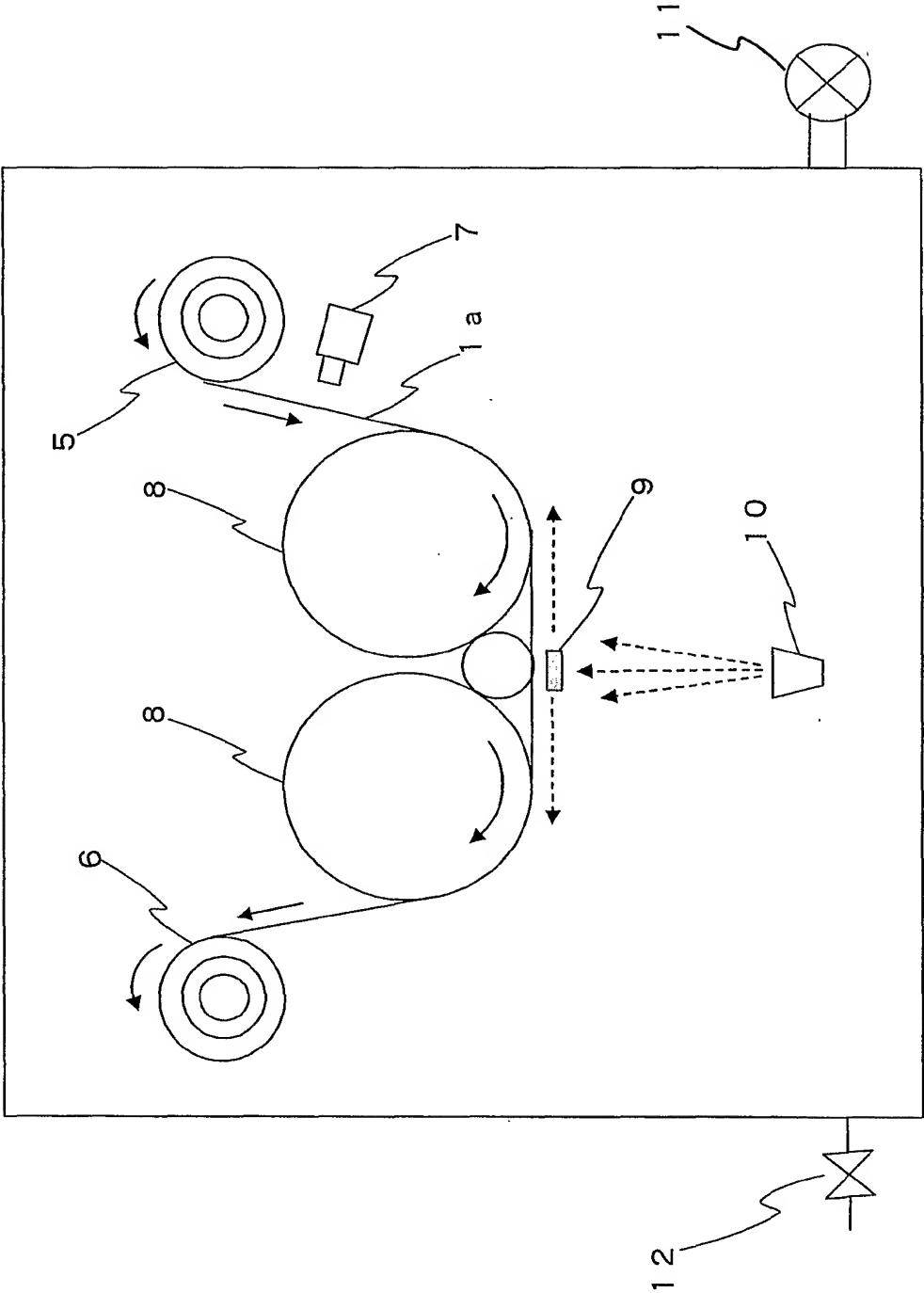
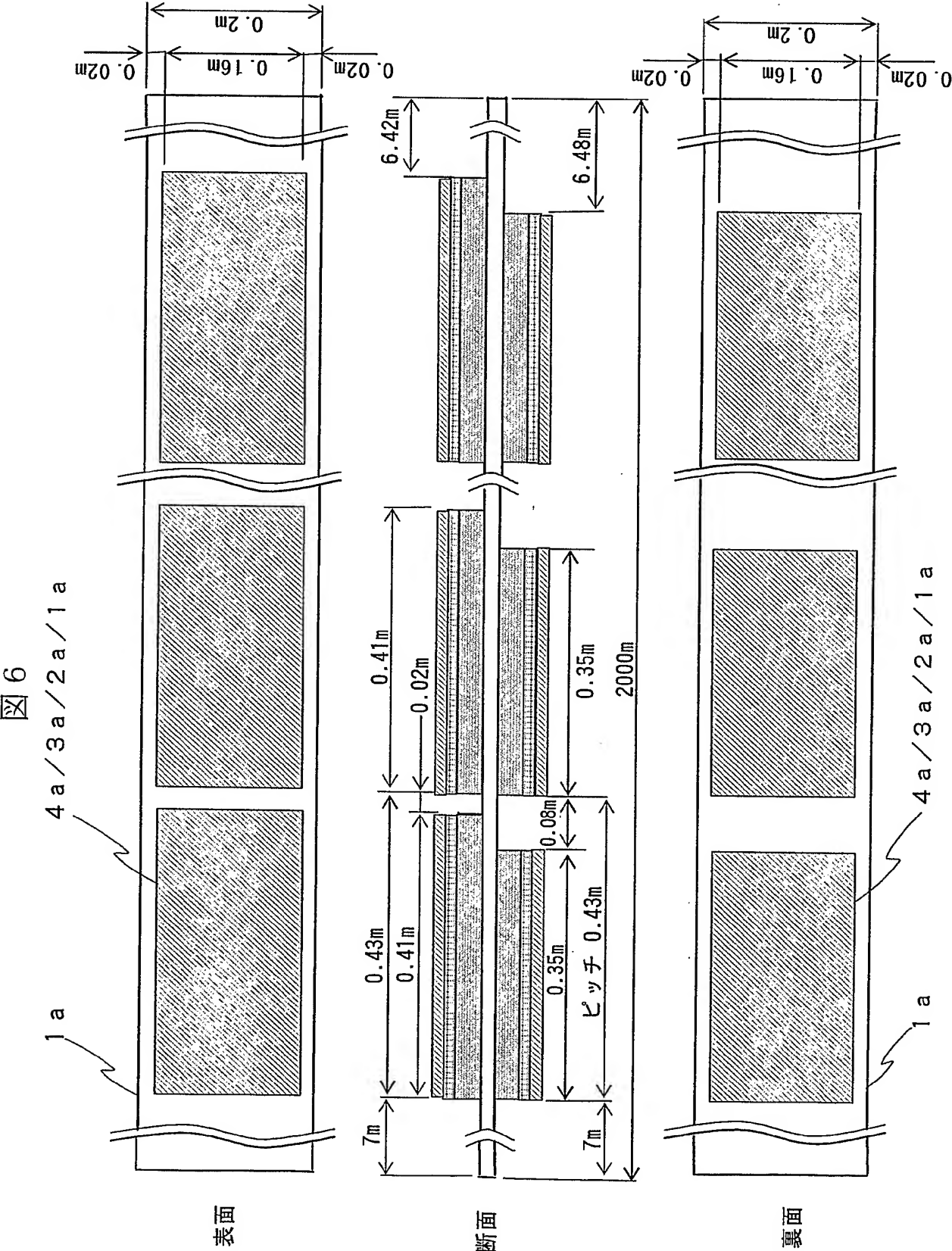


図 5





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/02, H01M4/04, H01M4/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/02, H01M4/04, H01M4/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-283833 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 October, 2001 (12.10.01), Full text (Family: none)	1-21
A	JP 10-92414 A (Matsushita Battery Industrial Co., Ltd.), 10 April, 1998 (10.04.98), Full text (Family: none)	1-21
A	JP 7-326342 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 12 December, 1995 (12.12.95), Full text (Family: none)	1-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
01 April, 2003 (01.04.03)

Date of mailing of the international search report  
15 April, 2003 (15.04.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02060

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-251895 A (Samsung SDI Kabushiki Kaisha), 14 September, 2000 (14.09.00), Full text (Family: none)	1-21

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> H01M4/02 H01M4/04 H01M4/38

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> H01M4/02 H01M4/04 H01M4/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-283833 A (三洋電機株式会社) 2001. 10. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 10-92414 A (松下電池工業株式会社) 1998. 04. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 7-326342 A (三菱電線工業株式会社) 1995. 12. 12,	1-21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.04.03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木千歌子



4X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	全文 (ファミリーなし)  JP 2000-251895 A (三星エスディーアイ株式会 社) 2000. 09. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-21